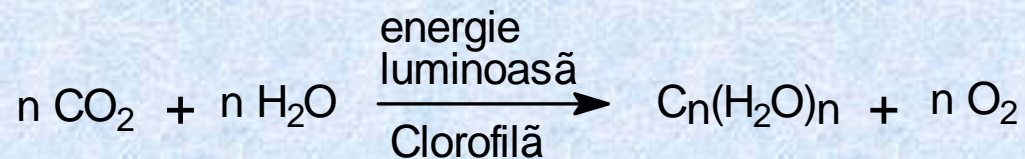


COMBINAȚII POLIHIDROXICARBONILICE

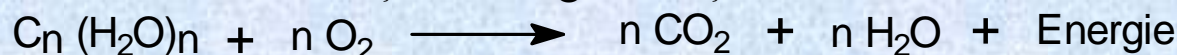
POLIHIDROXIALDEHIDE ȘI POLIHIDROXICETONE

Hidrați de carbon, zaharide, glucide

- Zaharidele sunt compuși naturali..
 - **Formula generală** $C_n(H_2O)_n$
 - **Numele** lor de *hidrați de carbon* provine de la raportul hidrogen/oxigen H:O a acestor compuși naturali egal cu cel din apă.
 - **Denumirea** de *zaharide* provine de la zaharoză (reprezentant al clasei) substanță dulce, iar *glucide* de la glikis = dulce, provenit de la glucoză.
 - **In natură** zaharurile se găsesc libere sau combinate cu alte zaharuri sau nezaharuri. In plante ele formează până la 50-80% din S.U., având rol de substanțe de rezervă (amidon) sau substanțe de susținere (celuloza). In corpul animal zaharurile reprezintă 2-5% din S.U., dar au rol deosebit ca sursă de energie, substanțe de rezervă (glicogen) sau rol structural (chitina).
- **Hidrații de carbon rezultă prin fotosinteză din dioxid de carbon și apă în prezența energiei luminoase**



❖ Prin pierderea unei cantități de energie reacția este reversibilă

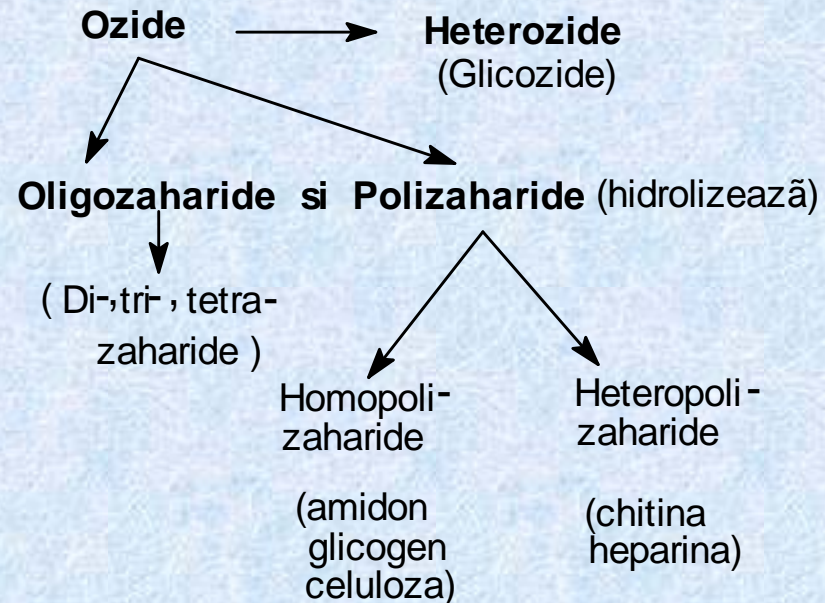
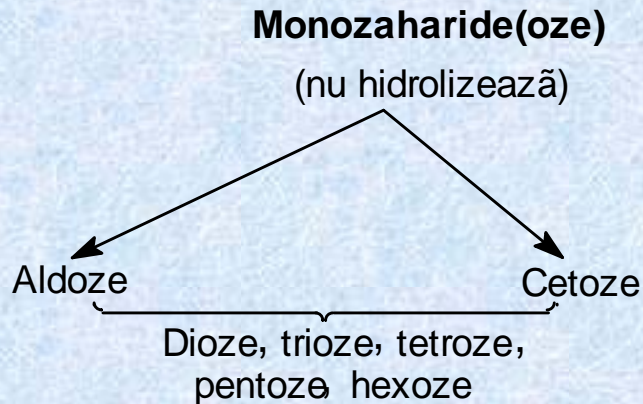


POLIHIDROXIALDEHIDE ȘI POLIHIDROXICETONE

➤ Clasificare

1. În funcție de comportarea la hidroliză zaharurile se clasifică în:

- monozaharide (oze)
- polizaharide (ozide)



- *Monozaharidele* nu hidrolizează în compuși mai simpli.
- *Oligozaharidele* conțin 2-8 resturi de monozaharide legate prin oxigen, care prin hidroliză trec în unități de monozaharide.
- *Polizaharidele* sunt polimeri naturali cu mase moleculare foarte mari. Toate oligo- și polizaharidele prin hidroliză acidă sau enzimatică trec în monozaharide.

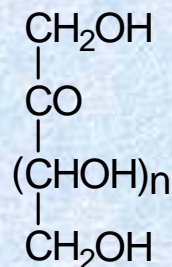
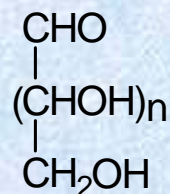
MONOZAHARIDE

➤ **Definiție** – monozaharidele sau ozele au lanț normal de atomi de carbon și grupa carbonil legată la C_1 sau C_2 .

➤ **Clasificare**

1. După natura grupei funcționale carbonil, monozaharuride se clasifică în:

- **aldoze** - cu o funcțiune aldehydică
- **cetoze** – cu o funcțiune cetonică



➤ **Răspândire** - Monozaharidele se găsesc în natură, cu excepția diozelor și tetrozelor; triozele se găsesc numai ca derivați iar heptozele apar ca intermediari în procesele biochimice. Cea mai răspândită oză este glucoza care are și o mare stabilitate termodinamică.

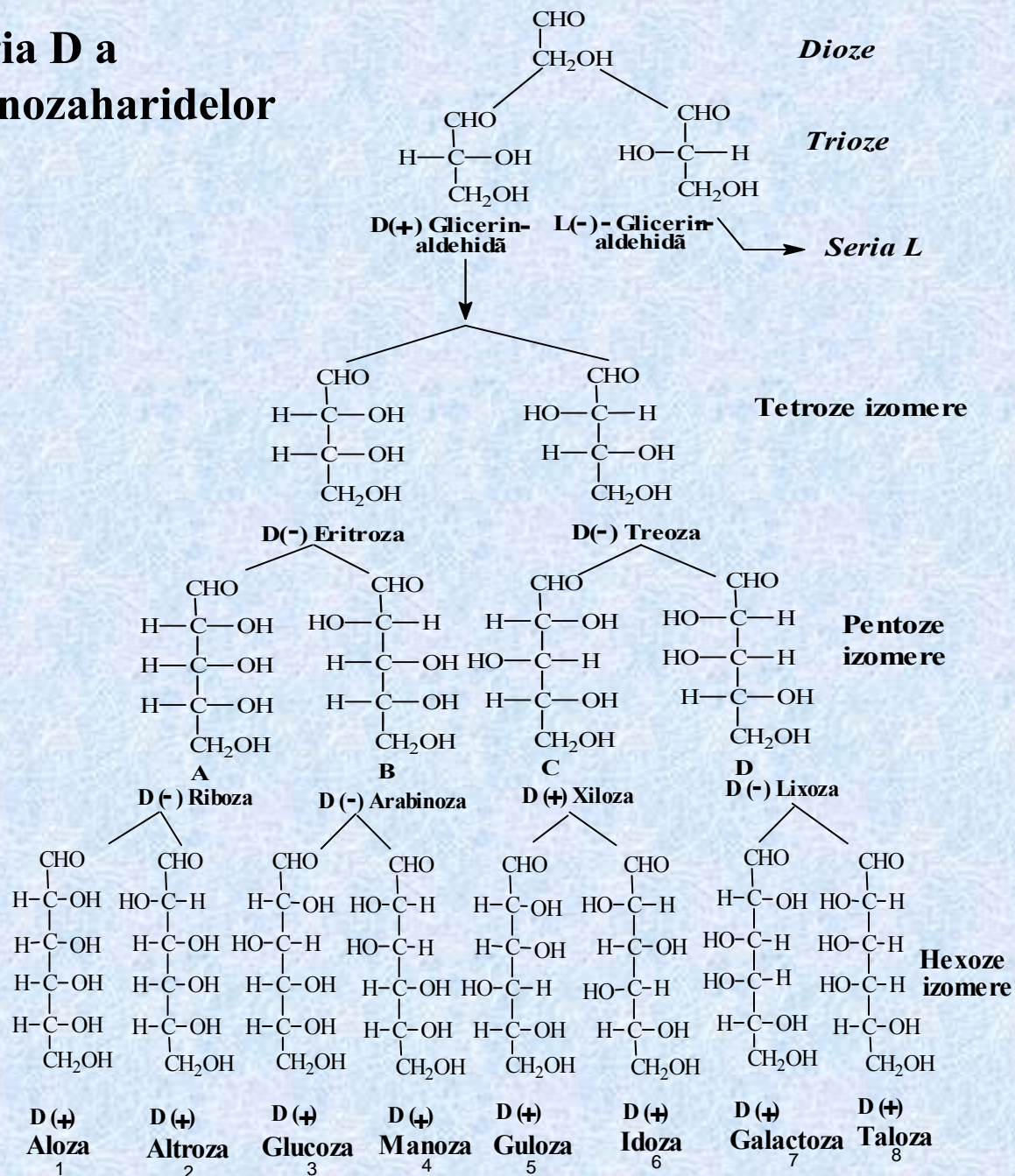
MONOZAHARIDE

➤ Activitate optică. Seria D a monozaharidelor

- Cu excepția aldehydei glicolice și dioxiacetonei, toate ozele posedă unul sau mai multe centre chirale
- Având în moleculă n atomi de carbon chirali, monozaharidele vor avea 2^n enantiomeri
- Configurațiile relative (**D**, **L**) ale monozaharidelor se deduc prin tradiție în raport cu înrudirea cu D-glicerinaldehida, respectiv cu L-glicerinaldehida, iar configurațiile absolute (**R**, **S**) se stabilesc după convenția Cahn-Ingold-Prelog.
- Monozaharidele (ozele) care au la carbonul chiral C_{n-1} , vecin cu grupa de alcool primar, $-CH_2OH$, o configurație identică cu a D-glicerinaldehydei, aparțin **seriei D**.
- Marea majoritate a monozaharidelor naturale fac parte din seria D.

MONOZAHARIDE

Seria D a monozaharidelor

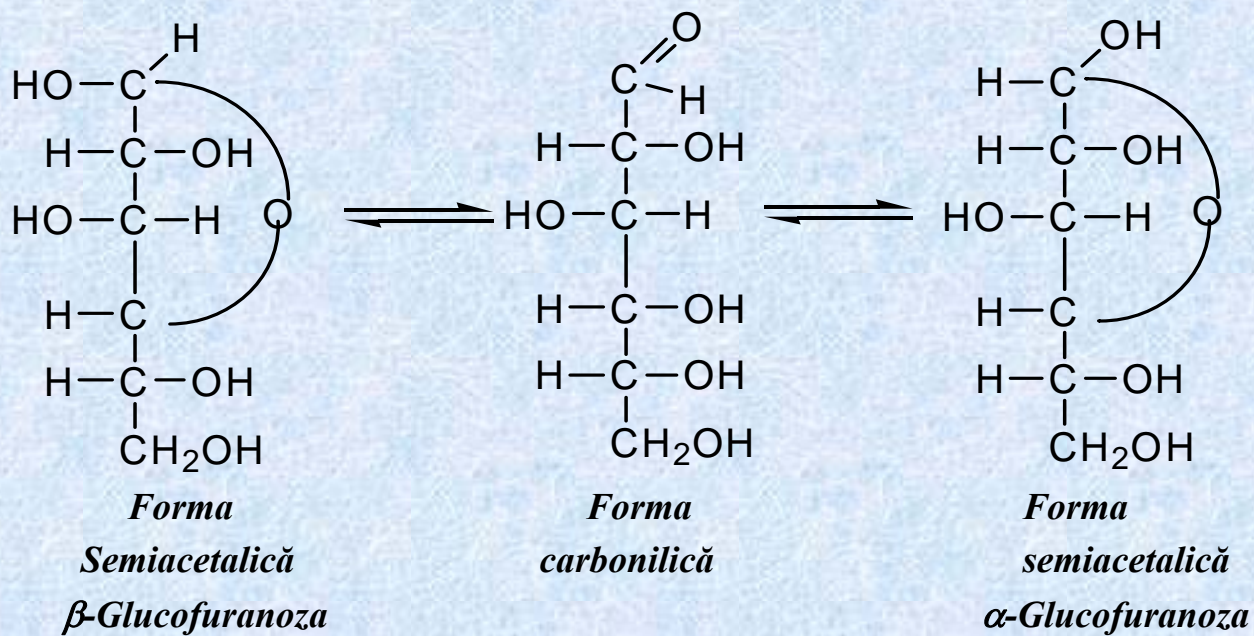
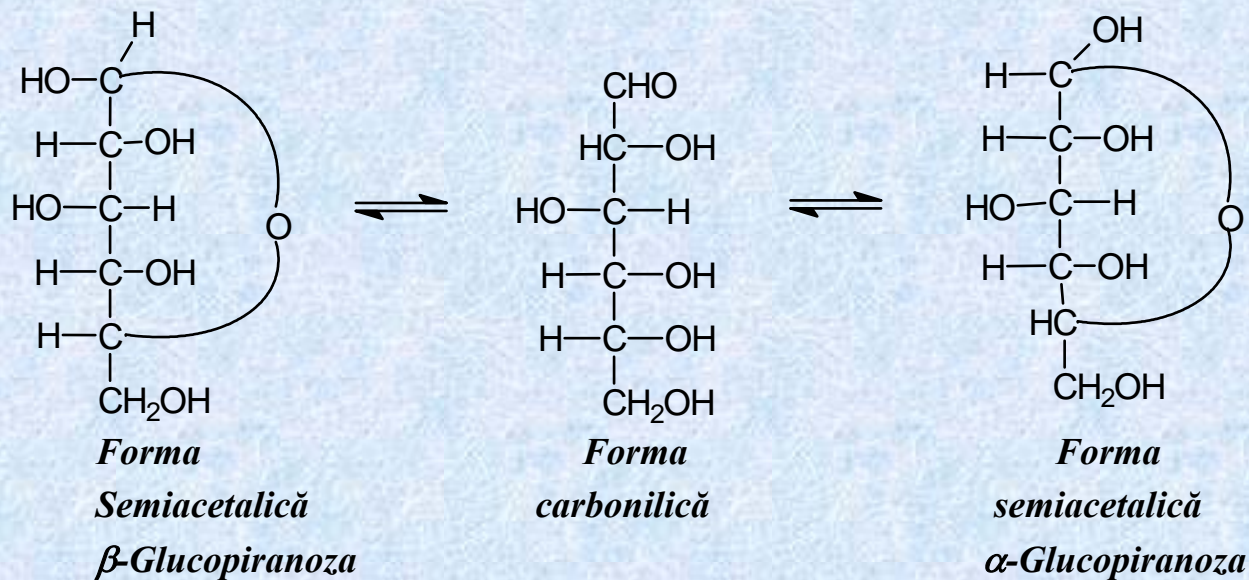


MONOZAHARIDE

➤ Structura monozaharidelor

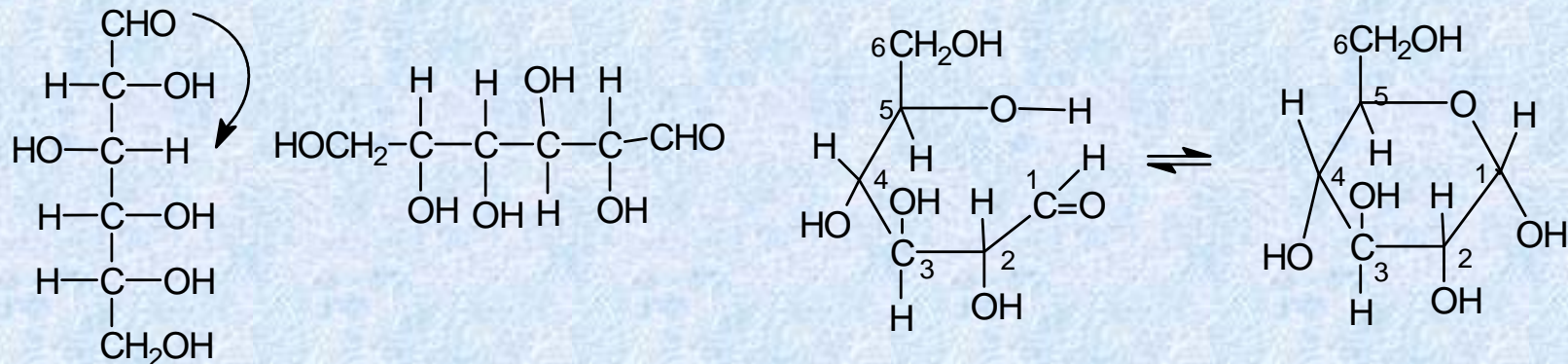
- Din punct de vedere structural monozaharidele sunt polihidroxialdehide și polihidroxiketone cu catenă normală de atomi de carbon
- Poziția sterică favorizează atacul nucleofil al electronilor neparticipanți de la o grupă OH asupra carbonului grupei carbonil pozitivat, cu formarea unei noi legături C-O și apariția unui nou carbon chiral. Hidrogenul grupei OH migrează la oxigenul grupei carbonil cu formarea unei noi grupe OH, numită grupă *semiacetalică* sau *glicozidică* cu proprietăți diferite de ale celorlalte grupe hidroxil. Aceste structuri semiacetalice au fost admise de E.Fischer

MONOZAHARIDE



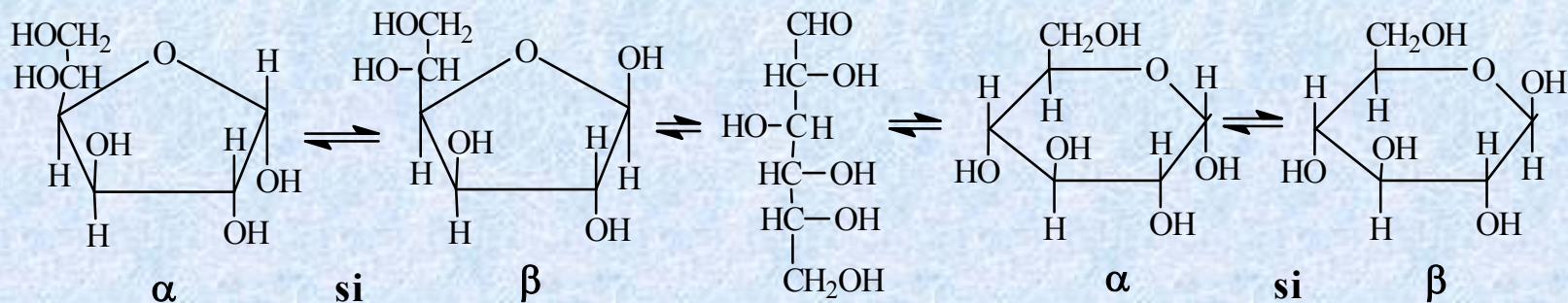
MONOZAHARIDE

- Apar astfel structurile **piranozice** (cu cicluri de 6 atomi) și **furanozice** (cu cicluri de 5 atomi) stabile, cu o tensiune minimă, reprezentate prin *formulele de perspectivă* propuse și introduse de W.H.Haworth în 1927.



- Apariția formei ciclice induce apariția unui nou centru de simetrie, la C_1 sau C_2 , cu apariția a doi stereoizomeri, aflați în echilibru dinamic, numiți **anomeri α și β** , care se apreciază față de planul ciclului Haworth:

- **anomerul α** când grupa OH glicozidică se află dedesubtul planului ciclului
- **anomerul β** când grupa OH glicozidică se află deasupra planului ciclului

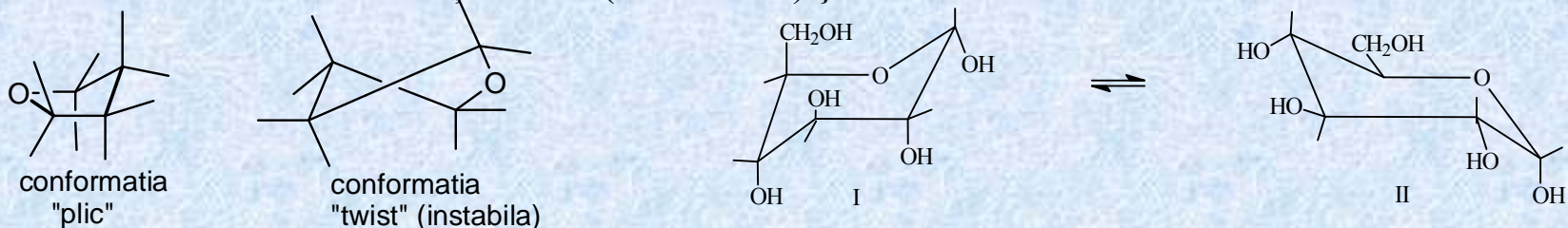


❖ **Mutarotația (Anomeria $\alpha \rightleftharpoons \beta$).** În timp are loc **interconversia anomerilor**, până la atingerea echilibrului, când anomerii α și β coexistă.

MONOZAHARIDE

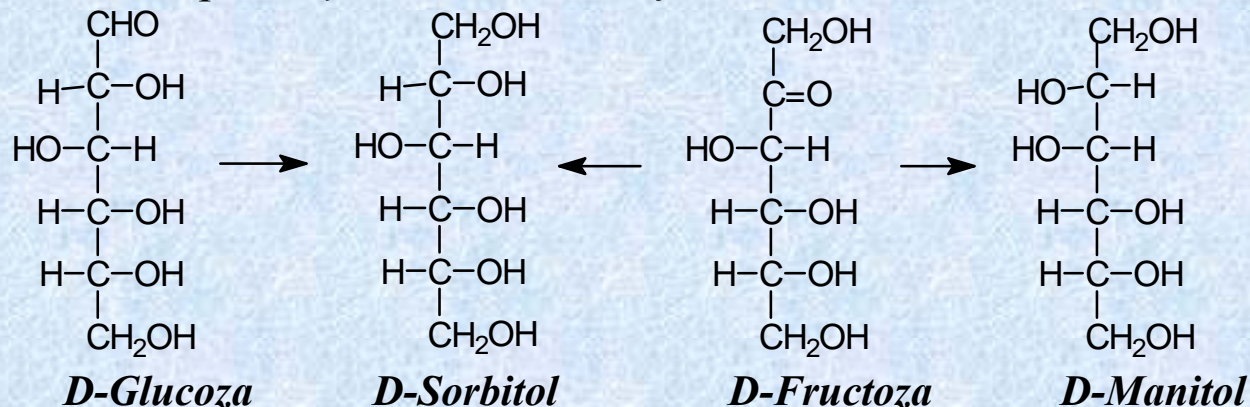
❖ Structura conformațională

- Reeves a arătat, că ciclul furanozic derivat de tetrahidrofuran, este asemănător cu ciclopentanul și poate prezenta o conformație *plic* netensionată și una *twist*, torsionată, în timp ce ciclul piranozic derivat de tetrahidropiran se poate asemana cu ciclohexanul și poate exista ca și acesta din urmă în conformații *scaun* (mai stabilă) și *baie*.



➤ Proprietăți chimice

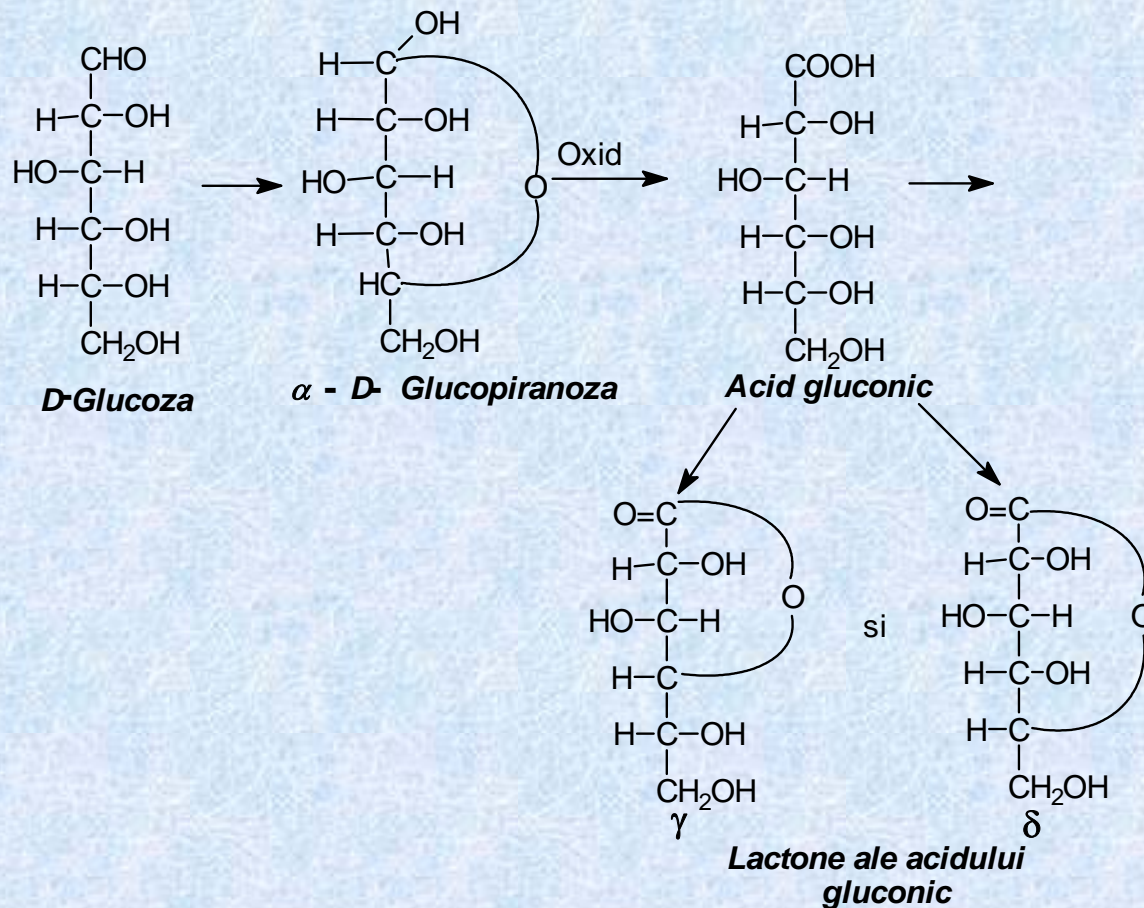
1. Reducerea monozaharidelor - prin tratarea monozaharidelor cu amalgam de sodiu în mediu acid (amalgam de aluminiu) sau hidrogen molecular în prezență de catalizator rezultă alcooli polihidroxilici, pentitoli, hexitoli etc, care au gust dulce, sunt substanțe nutritive, răspândite în regnul vegetal, înlocuiesc uneori zaharurile în procesul de îndulcire. Mai importanți sunt *sorbitolul* și *manitolul*



MONOZAHARIDE

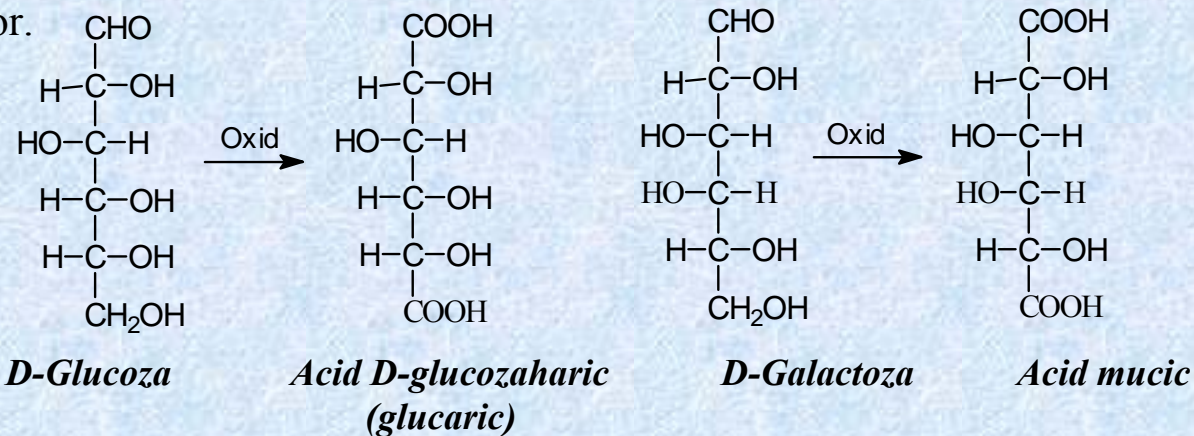
2. Oxidarea monozaharidelor.

a. Oxidarea blândă - se realizează cu *apă de brom*, *de clor* sau *acid azotic diluat* și conduce la formarea **acizilor aldonic** menajând structura moleculei. Fiind γ - și δ -hidroxiacizi formează lactone.

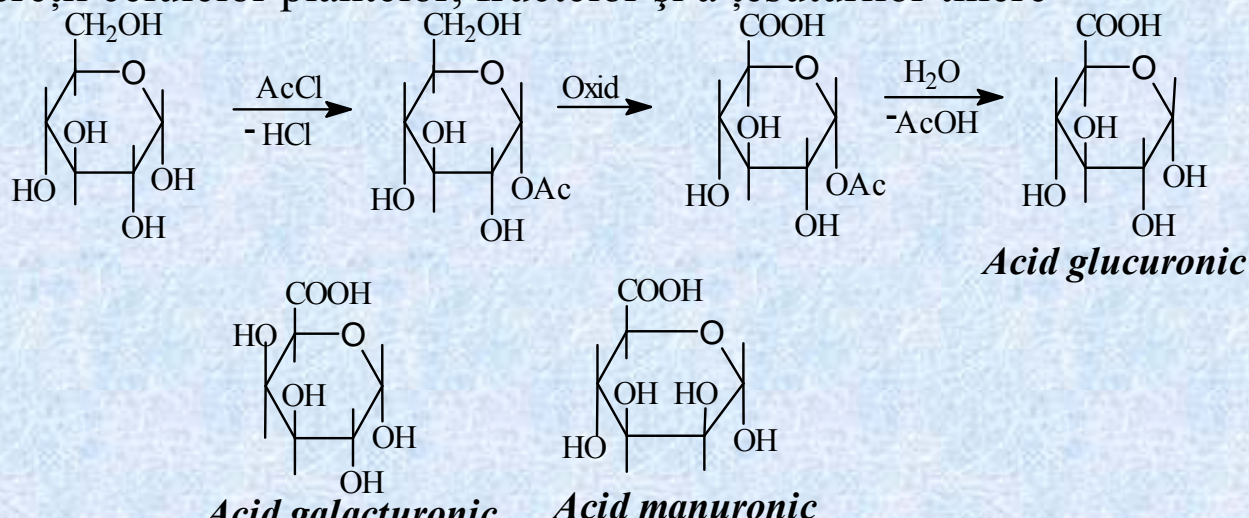


MONOZAHARIDE

b. Oxidarea monozaharidelor cu acid azotic concentrat - are loc atât la grupa carbonil cât și la grupa alcoolică primară. Se formează **acizi zaharici**. La oxidare participă forma carbonilică a monozaharidelor.

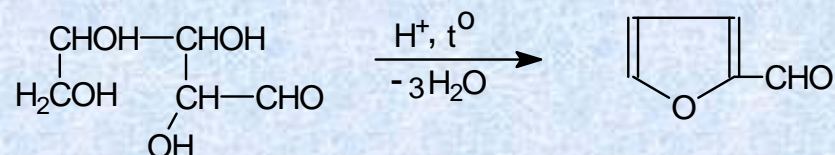


c. Oxidarea monozaharidelor cu gruparea OH-semiacetalică protejată prin esterificare sau eterificare - are loc cu transformarea grupei libere $^6\text{CH}_2\text{OH}$ în grupa $-\text{COOH}$. După oxidare, se pune în libertate OH glicozidic și rezultă **acizi uronici**, care au rol de antigeni substanțe care determină formarea anticorpilor. *Acidul galacturonic* este componenta acidului pectic, a pectinei din pereții celulelor plantelor, fructelor și a țesuturilor tinere



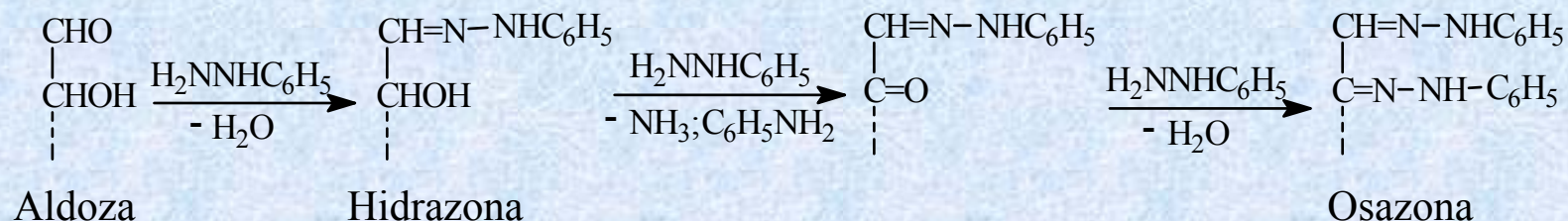
3. Acțiunea acizilor

- Pentozele și hexozele prin încălzire cu acizi minerali, concentrați, se deshidratează. Față de acizii diluați sunt rezistente. Această reacție permite identificarea pentozelor și hexozelor.
- Pentozele trec în furfural.



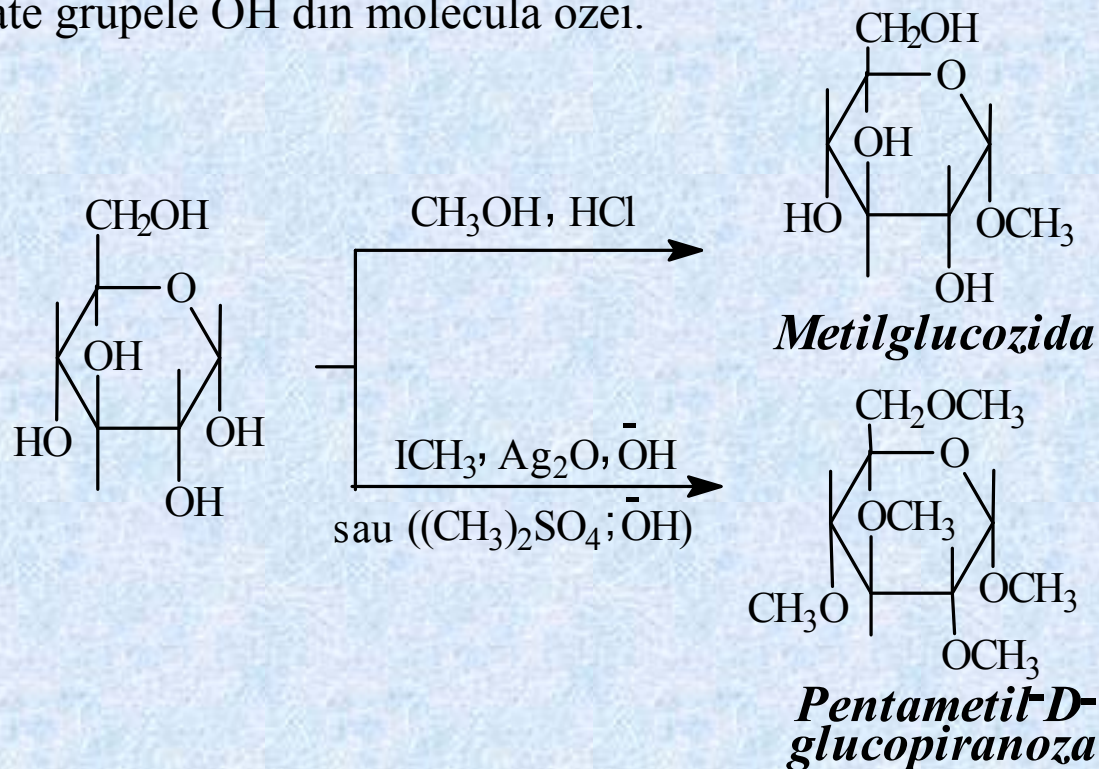
4. Reacții de condensare cu compuși cu azot

- La rece, în soluție alcoolică, monozaharidele formează cu fenilhidrazina fenilhidrazone, compuși incolori, solubili în apă, care regenerează oza la tratare cu acizi minerali.
- Prin încălzirea fenilhidrazonelor în mediu slab acid, cu exces de fenilhidrazină, are loc dehidrogenarea grupei OH de la carbonul vecin grupei carbonil inițiale, cu formarea unei noi grupe carbonil care se condensează cu fenilhidrazina și conduce la osazonă.



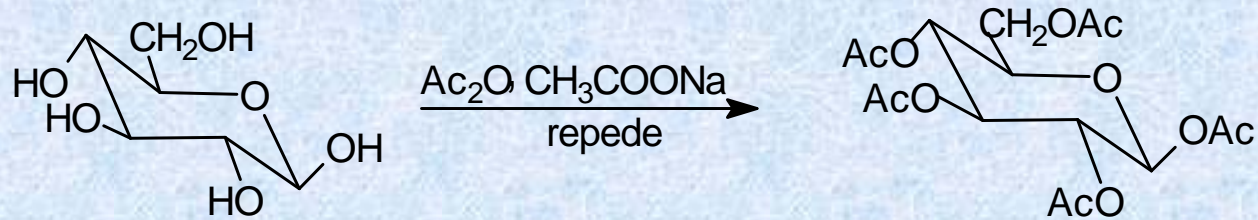
6. Reacții de eterificare

- Sunt caracteristice pentru grupele hidroxil și pentru diferențierea comportării lor. Depinde de condițiile de lucru:
 - Cu alcool metilic și acid clorhidric se eterifică numai grupa OH semiacetalică (glicozidică) cu formarea unui eter, o heterozidă numită *metilglucozida*.
 - Prin tratare cu iodură de metil sau sulfat de metil în mediu bazic (HO^- , Ag_2O) se eterifică toate grupele OH din molecula ozei.



7. Reacții de esterificare

- Anhidridele, acizii organici și clorurile acide reacționează cu grupele hidroxil din monozaharide esterificându-le. Reacția are loc în prezență de acetat de sodiu. În această reacție anomerii α și β reacționează diferit, *anomerul* β reacționează mai ușor.

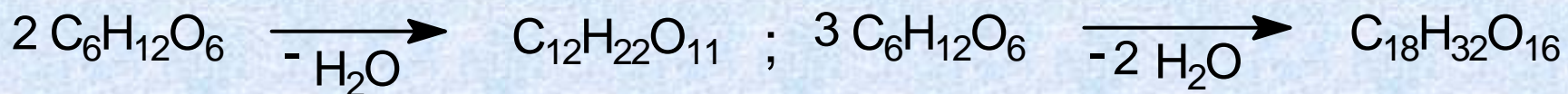


β -Pentaacetat de glucoză(β -pentaacetilglucoza)

OLIGOZAHARIDE

➤ **Definiție** – *Oligozaharidele* conțin 2-8 resturi de monozaharide legate prin oxigen, care prin hidroliză trec în unități de monozaharide.

❖ *Dizaharidele* rezultă din două molecule de hexoze prin eliminarea unei molecule de apă, iar trizaharidele din trei molecule de hexoze prin eliminarea a două molecule de apă



I. DIZAHARIDE

➤ Clasificare

1. În funcție de natura legăturii eterice formate între moleculele de monozaharide, dizaharidele se clasifică în:

- dizaharide nereducătoare
- dizaharide reducătoare

A. Dizaharide nereducătoare.

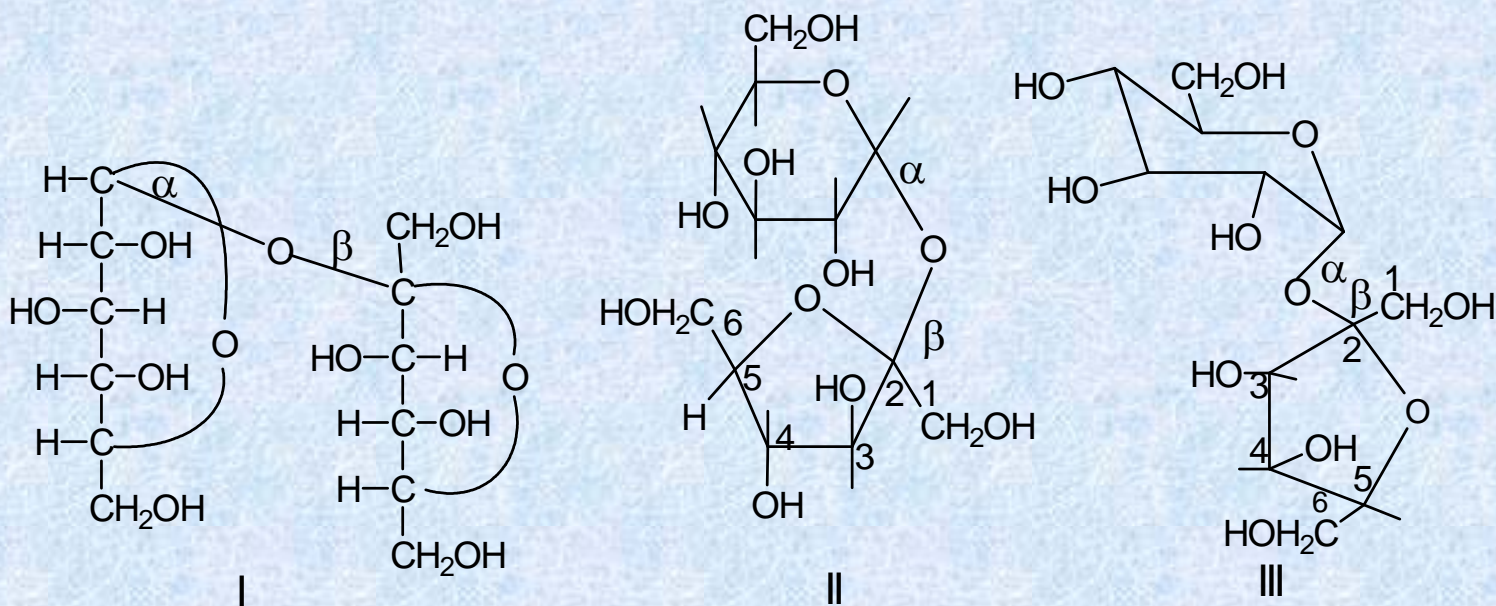
- Legătura eterică între resturile de monozaharide se realizează prin eterificarea hidroxililor glicozidici de la fiecare monozaharidă-**legătură dicarbonilică**.
- Dizaharidele cu legătură dicarbonilică **nu prezintă anomerie**, **nu dau osazone**, **nu prezintă mutarotație**, **nu dau reacția Fehling**, deci nu au hidroxilul glicozidic liber.
- Exemple: zaharoza și trehaloza

OLIGOZAHARIDE

1. Zaharoza (sucroza)

❖ Este răspândită în plante, nectar de flori, trestie de zahăr (20-27%), sfecla de zahăr (14-23%), în sorg, porumb etc, de unde se obține prin procedee tehnologice.

❖ Prin hidroliză acidă și enzimatică zaharoza trece în **D glucoză** și **D fructoză**.

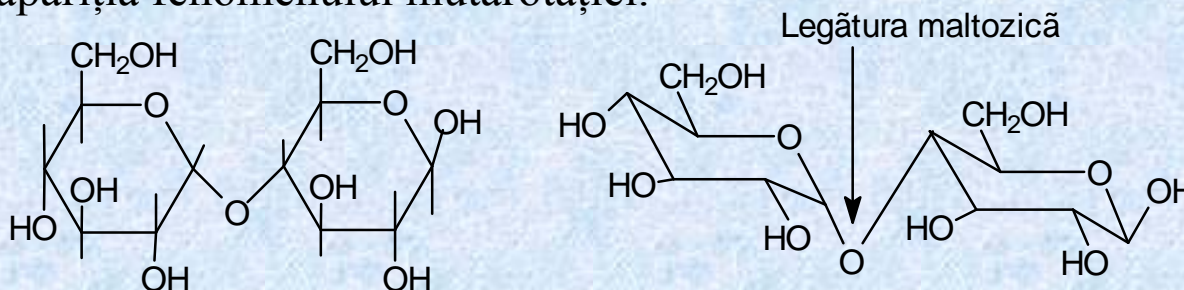


B. Dizaharide reducătoare

- La eterificarea monozaharidelor participă hidroxidul glicozidic de la o moleculă iar de la cealaltă moleculă unul din hidroxilii alcoolici, legătura formată se numește *legătură monocarbonilică*.
- Prezintă **anomerie**, dau **osazonă**, prezintă **mutarotație**, reduc soluția **Fehling**, deci au un hidroxil glicozidic liber.
- Exemple: maltoza, celobioza și lactoza.

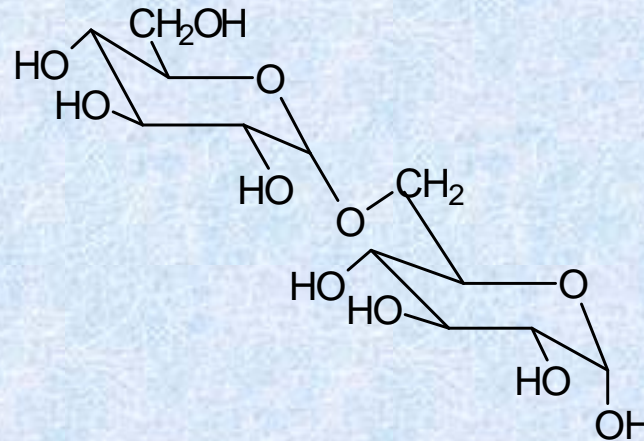
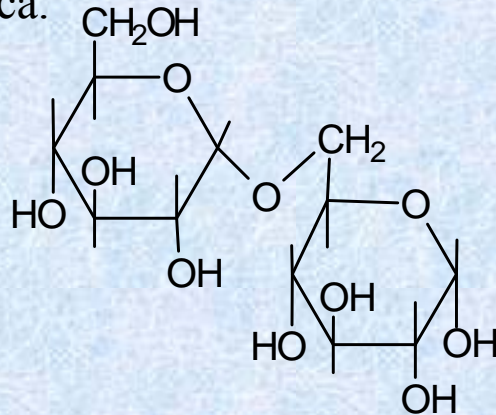
1. Maltoza

- ❖ Prin hidroliză, trece în două molecule de **glucoză**.
- ❖ Legătura eterică se realizează prin eliminarea apei între hidroxilul glicozidic al unei molecule de glucoză și grupa hidroxil din poziția 4 a celei de a doua molecule. Deci legătura este $\alpha,1 - 4$.
- ❖ Grupa hidroxil glucozidică liberă poate fi sub forma anomerilor α - sau β -, ceea ce justifică apariția fenomenului mutarotației.



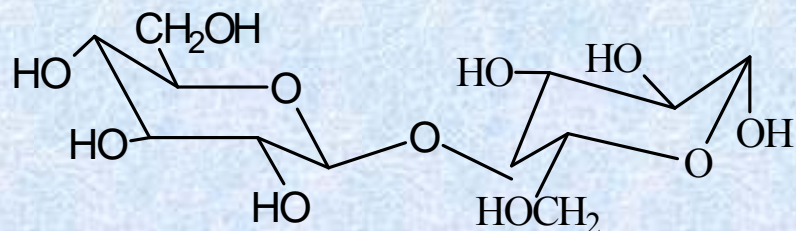
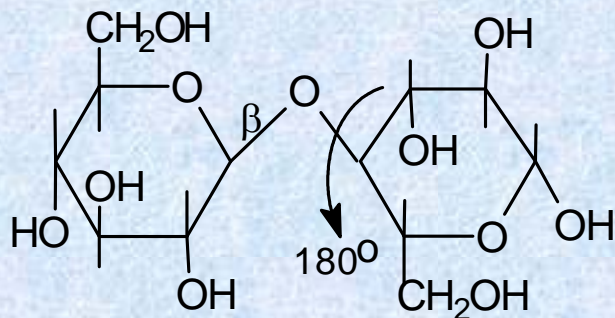
OLIGOZAHARIDE

- Maltoza este puțin răspândită în stare liberă. Este însă prezentă în organele plantelor bogate în amidon, în semințele germinate sau în extractul apos de orz încolțit, malțul, de unde și numele de maltoză.
- Prin hidroliza amidonului rezultă alături de maltoză și **izomaltoza** cu legătura α 1-6-glicozidică.

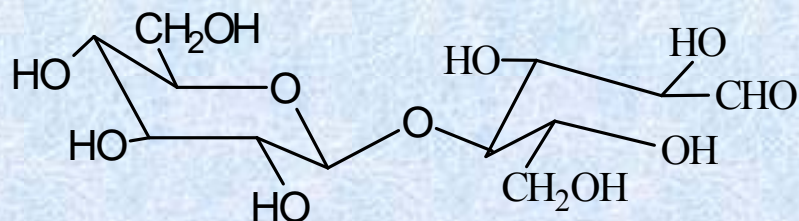


2. Celobioza

- ❖ Este formată din două molecule de **glucoză**, în care trece prin hidroliză.
- ❖ Celobioza se găsește foarte rar liberă în natură, în seva unor arbori, unde apare sub formă policondensată, de unde poate să rezulte prin hidroliză acidă sau enzimatică catalizată de celulază. Poate să rezulte din celuloză prin hidroliză catalizată de enzima celobiază.
- ❖ Unul din resturi este rotit cu 180° datorită legăturii β -glucozidice între cele două molecule.



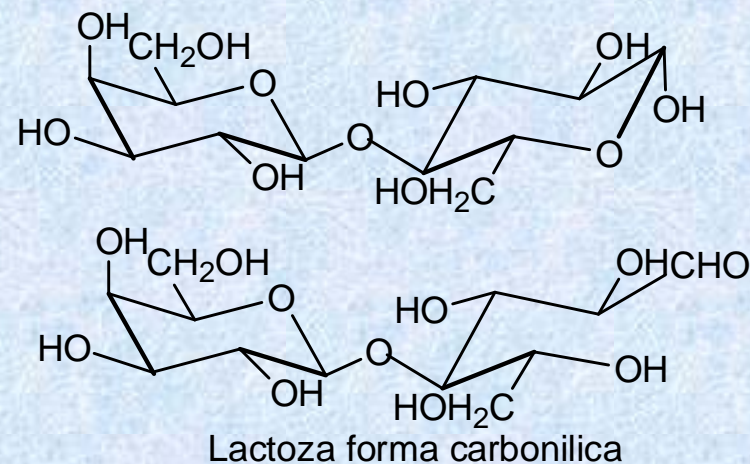
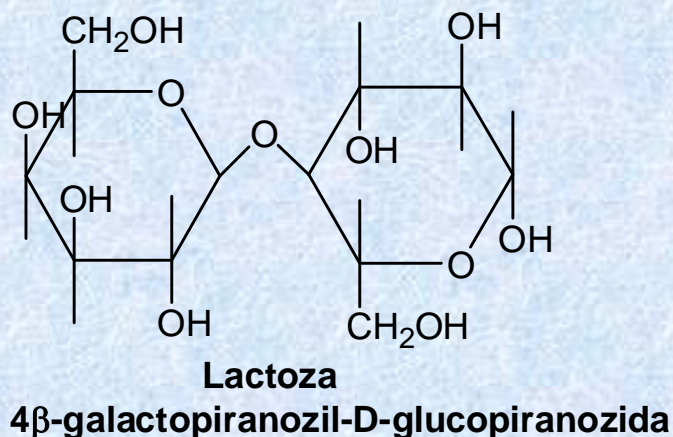
Celobioza (anomer β)
4 β - Glucopiranozil- D- glucopiranozidă



Celobioză formă carbonilică

3. Lactoza

- ❖ Se găsește în lapte în proporție de 4-6%.
- ❖ Prin hidroliză trece în **D-galactoză** și **D-glucoză** în raport 1:1.
- ❖ Analiza structurală concluzionează că grupa hidroxil din glucoză care participă la legătura eterică între molecule se află la carbonul din poziția 4, deci legătura este **β 1,4-glicozidică**, iar grupa glicozidică provine de la galactoză. În stare cristalizată lactoza este sub forma anomerului β . Anomerul α se obține la evaporarea zerului, ca precipitat.



POLIZAHARIDE

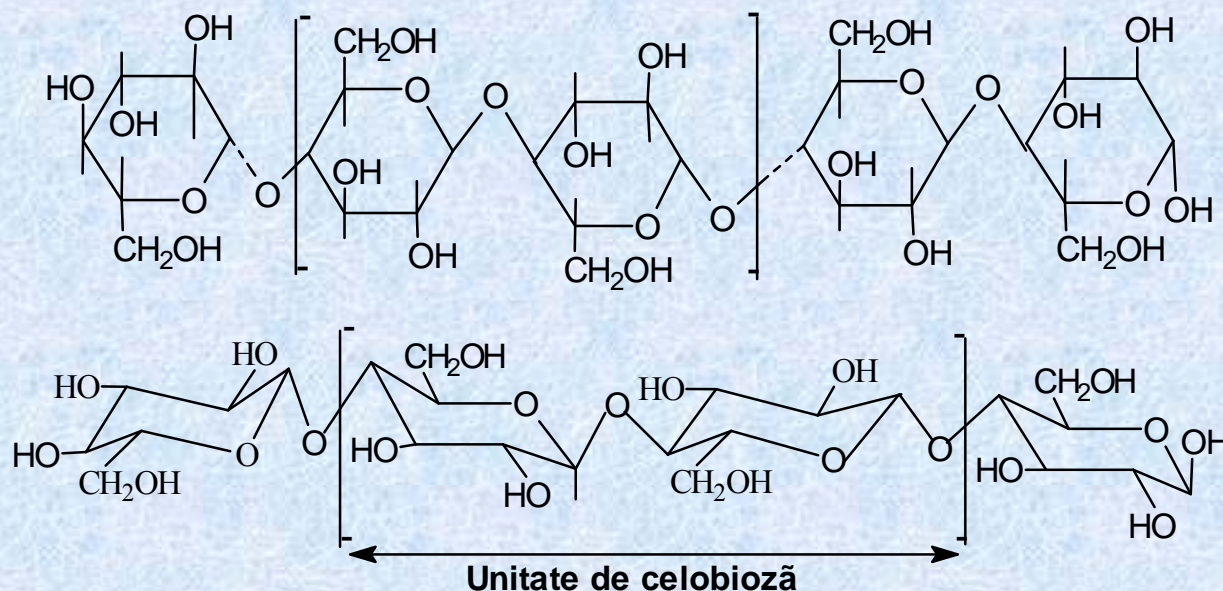
- Au structură macromoleculară
- Sunt alcătuite din resturi de unități de monozaharide unite pe principiul de formare a oligozaharidelor
- Au răspândire apreciabilă în regnul vegetal
- Cele mai răspândite sunt polizaharidele care derivă de la D-glucoză.
- Se poate considera că au formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care n are valori mari, de ordinul sutelor și miilor (mătase vâscoză 115-265, celuloză de lemn 650-900, bumbac 2300, amilopectina 6000-36000 etc)
- Cele mai importante sunt *celuloza*, *amidonul* și *glicogenul*
- *Celuloza* are rol de “schelet”, de susținere asigurând rezistența mecanică a pereților celulari.
- *Amidonul* are rol de substanță de rezervă în regnul vegetal.
- *Glicogenul* -substanță de rezervă în regnul animal.
- În natură se află și alte polizaharide formate din alte hexoze cum ar fi *mananii* (din manoză), *fructanii* (din fructoză) sau din pentoze, *arabanii* (din arabinoză), *xilanii* (din xiloză). În gume vegetale și mucilagii se găsesc polizaharide formate din acizi uronici, cum sunt *materiile pectice*, *acidul galacturonic* etc.
- Polizaharidele nu au gust dulce.
- Se descompun la încălzire.

1. Celuloza

- ❖ $(C_6H_{10}O_5)_n$ este cea mai răspândită polizaharidă din natură. Este material de construcție pentru pereții celulari, alături de care se găsesc în cantități variabile hemiceluloze, lignină, pentozani, materii pectice, taninuri, lipide, rășini, săruri minerale, așa numite “**substanțe încrustante**”.

➤ Structura celulozei

- Structura celulozei a fost stabilită prin hidroliză și prin studii cu raze X.
- Prin hidroliză cu β glucozidază, celuloza se transformă în celobioză, ceea ce arată că resturile de **D-glucopiranoză** sunt unite prin legături **β 1-4-glicozidice**. Datorită legăturilor β -glicozidice, inelele de glucopiranoză sunt rotite, unul față de altul, cu 180° , astfel încât celuloza să formeze macromolecule filiforme
- *Hidroliza acidă* completă a celulozei conduce numai la **D(+)-glucoză**

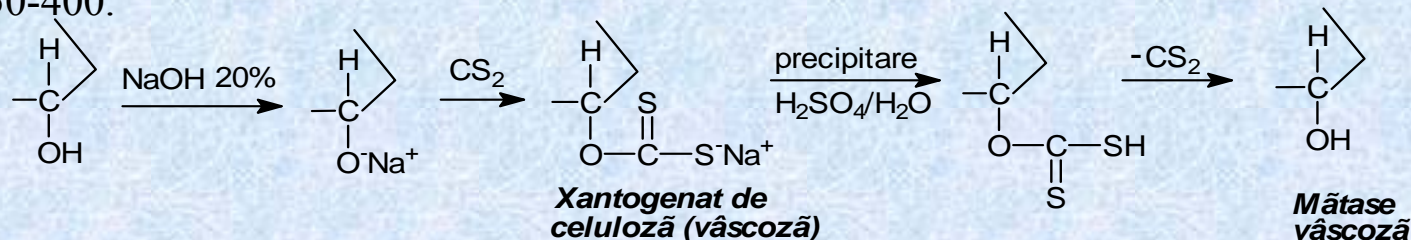


➤ Proprietăți chimice

- Grupele hidroxil libere din celuloză (deși implicate în legături de hidrogen) participă la o serie de reacții din care rezultă unii derivați importanți.

1. Cu soluții concentrate de hidroxid de sodiu formează alcali-celuloza care reacționează cu sulfura de carbon dând *xantogenat de celuloză* (vâscoza). Soluția de vâscoză filată într-o baie acidă, regenerează celuloza.

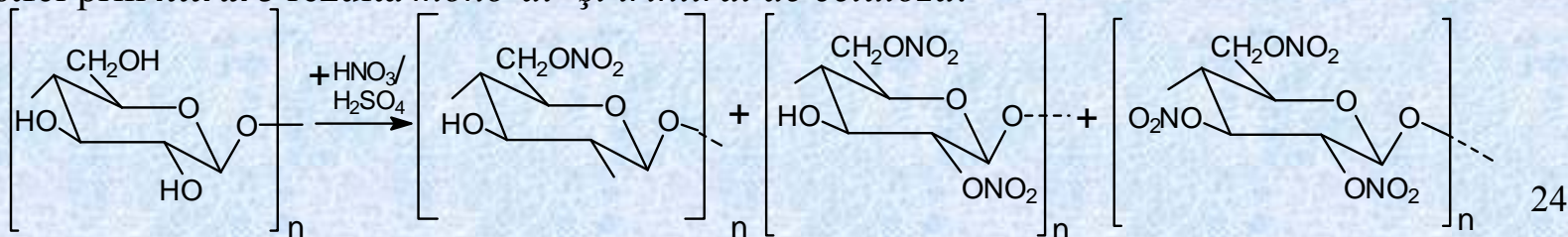
- Obținută prin procedeul vâscozei, mătasea artificială se prezintă ca fibre cu grad de polimerizare 250-400.



- Celofibra** este mătase vâscoză, tăiată în fire și prelucrată ca și bumbacul.
- Celofanul** se obține prin același tratament chimic, dar celulozei regenerate i se adaugă un plastifiant.

2. Celuloza se poate transforma în derivați prin nitrare sau acetilare. Producții au grad diferit de esterificare raportat la unitatea structurală C₆.

- Astfel prin **nitrare** rezultă *mono-di- și trinitrat de celuloză*.



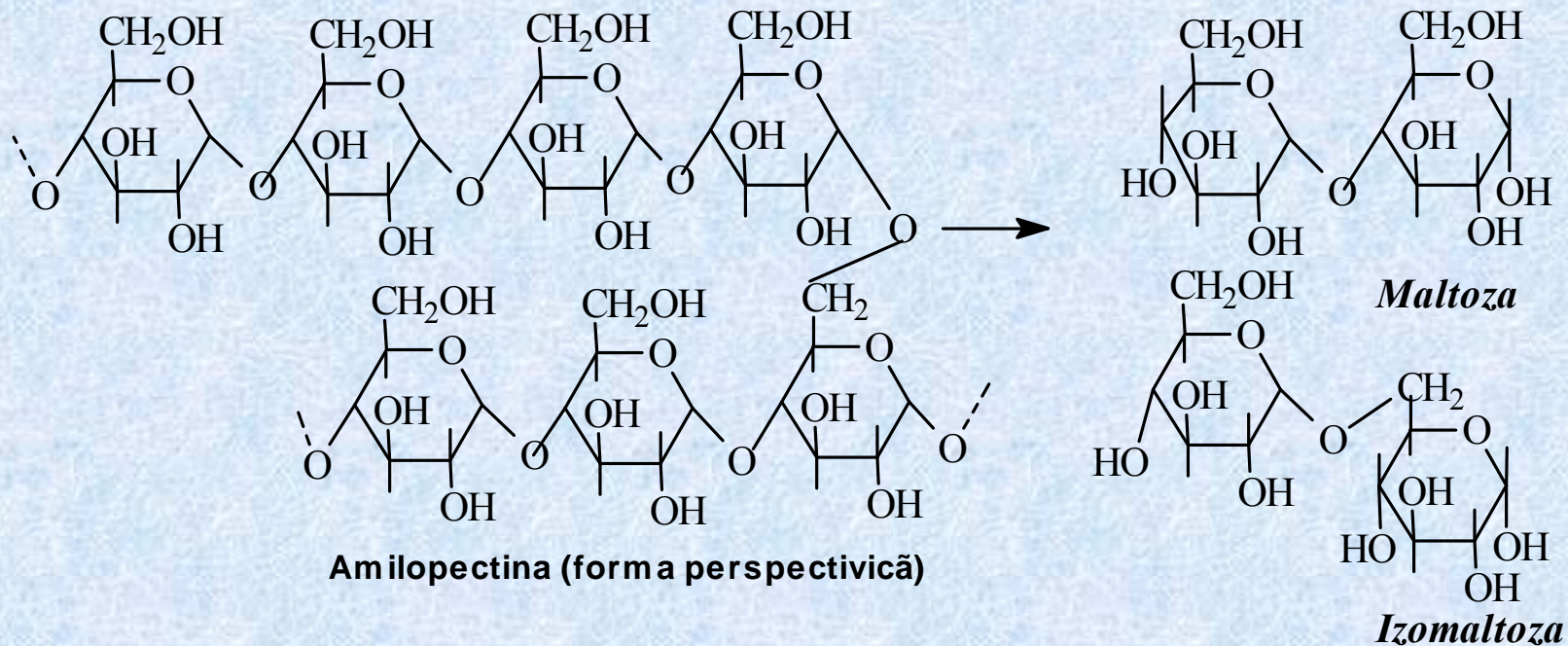
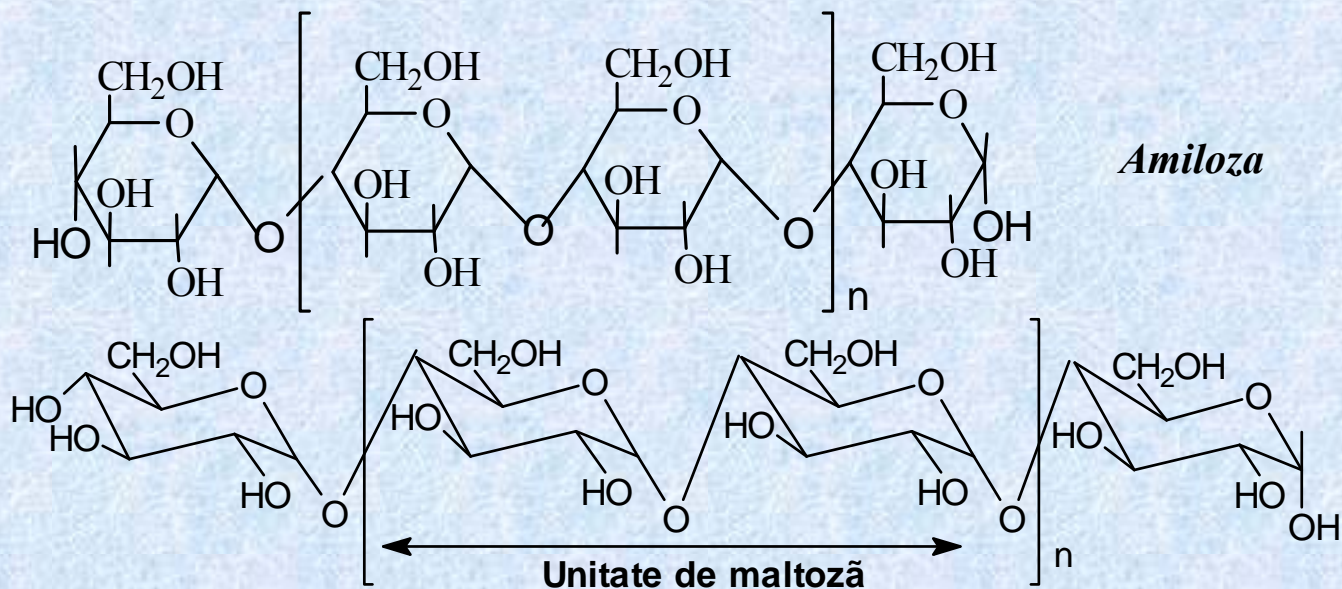
2. Amidonul

- Este polizaharidul de rezervă din plante unde este stocat în fructe, semințe, tuberculi, fiind sursa principală de glucoză pentru hrana omului și animalelor.
- Se formează în procesul de fotosinteză, din CO_2 și H_2O , în frunze, unde este hidrolizat enzimatic până la glucoză, pentru a putea fi transportat în interiorul plantelor. În fructe, semințe sau tuberculi, glucoza este trecută din nou în amidon.
- Forma granulelor și conținutul în amidon este diferit de la plantă la plantă. Boabele de orez, de grâu, de porumb, de linte și tuberculii de cartofi au conținut mare de amidon (14-25%). Din cereale și cartofi amidonul se extrage cu apă, din care apoi se depune.

➤ Structura

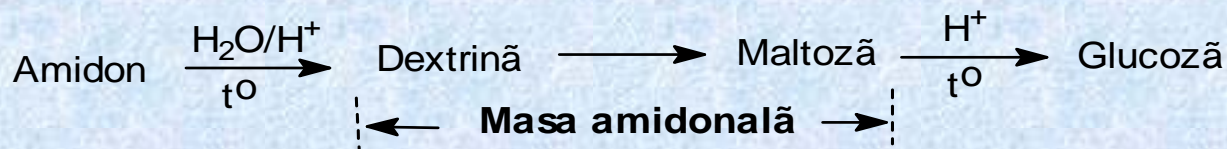
- Amidonul nu este o substanță unitară cum este celuloza. El este format din două componente, ***amiloza*** cu structură liniară (10-20%) care se găsește în interiorul granulelor și ***amilopectina***, cu structură ramificată (80-90%) care se găsește în învelișul granulei.
- Prin hidroliza acidă a amidonului se obține **D-glucopiranoza** iar prin hidroliza enzimatică (cu diastază) rezultă **maltoza**, cu randament care poate ajunge la 80%, restul fiind **izomaltoză**.

POLIZAHARIDE

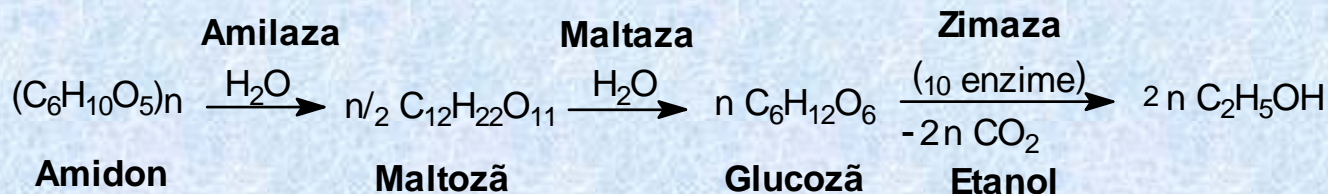


➤ Proprietăți chimice

- 1. Amidonul formează colorație albastră cu iodul** (amiloza) la rece, care dispare la cald. Când predomină amilopectina colorația este violacee-roșie.
- 2. Prin hidroliză acidă, la cald, amidonul trece cantitativ în D-glucoză.** Se poate conduce hidroliza parțială până la *dextrine* (polizaharide cu mase moleculare mai mici ca amidonul). Amestecul de dextrină și maltoză formează *masa amidonală* utilizată ca sirop în industria alimentară



- 3. Hidroliza enzimatică** transformă amidonul în maltoză și apoi în glucoză (hidroliza poate fi oprită la dextrine). Glucoza este transformată apoi în alcool etilic prin adăugare de drojdie de bere (care conține maltază și zimază).



3. Glicogen

- ❖ Este polizaharidul de rezervă din ficat, mușchi și alte țesuturi animale.
- ❖ Structura chimică se aseamănă cu a amilopectinei, dar cu un grad mai mare de ramificare (după 10-12 resturi de glucoză apare ramificare).

